

1 / 1 WPAT - ©Thomson Derwent

Accession Nbr :

1989-257501 [36]

Sec. Acc. CPI :

C1989-114472

Sec. Acc. Non-CPI :

N1989-196404

Title :

Functional ceramic body - obt'd. by reactive sintering mixt. of functional particles or fibres with metal powder to produce ceramic matrix phase

Derwent Classes :

D21 D22 J04 L02 L03 V01 V06 X12

Additional Words :

CAPACITOR

Patent Assignee :

(HITA) HITACHI LTD

Inventor(s) :

MIYOSHI T; SOBUE M; YASUTOMI Y; MITOSHI T; YASTOMI Y

Nbr of Patents :

5

Nbr of Countries :

9

Patent Number :

EP-331160 A 19890906 DW1989-36 Eng 12p *

AP: 1989EP-0103646 19890302

DSR: CH DE FR GB IT LI NL SE

JP01317157 A 19891221 DW1990-06

AP: 1989JP-0049844 19890303

EP-331160 B1 19940928 DW1994-37 C04B-035/65 Eng 10p

AP: 1989EP-0103646 19890302

DSR: CH DE FR GB IT LI NL SE

DE68918473 E 19941103 DW1994-43 C04B-035/65

FD: Based on EP-331160

AP: 1989DE-6018473 19890302; 1989EP-0103646 19890302

JP2644876 B2 19970825 DW1997-39 C04B-035/622 9p

FD: Previous Publ. JP1317157

AP: 1989JP-0049844 19890303

Priority Details :

1988JP-0049544 19880304

Citations :

EP-286127; JP61101465; JP61201662; JP61242978; JP61256906; JP62158172;

JP62223065; JP62270481; JP62292666; US4725456; WO8706928

9.Jnl.Ref; A3...9123; No-SR.Pub; 2.Jnl.Ref

IPC s :

C04B-035/622 C04B-035/65 C04B-035/80 H01L-041/18 H05K-001/03

Abstract :

EP-331160 A

A reaction sintered body consists of particles or fibres of an inorganic material having piezoelectric, electron emissive, biological, catalytic or sensing function, or dielectric, heat conductive or magnetic character together with a ceramic formed from metal particles during sintering. Pref. the ceramic is the oxide, nitride, oxide-nitride or carbide of one or more of Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Ce, Co, Mn, Hf, W, Mo, Al, Si, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb, Lu or Th.

The electrical magnetic or thermal properties may vary continuously or stepwise through the body by adjustment of distribution density, configuration or orientation of the particles or fibres. The body is

prepd. from a powder mixture of the functional particles or fibres and a metal by compaction to shape and then sintering in a reactive atmos., esp. nitrogen.

USE/ADVANTAGE - Capacitors, piezoelectric bodies, catalysts, electron emissive bodies, multilayer circuit boards, artificial bone, artificial teeth, temperature sensors. (0/6)

Manual Codes :

CPI: D08-A03 D09-C01D J04-E03 J04-E04 L02-A01 L02-G L02-G03A L03-B03
L03-D01B L03-H04E5 N03-B
EPI: V01-B03A V06-L01A X12-E01A

Update Basic :

1989-36

Update Equivalents :

1990-06; 1994-37; 1994-43; 1997-39

1 / 1 PLUSPAT - ©QUESTEL-ORBIT

Patent Number :

DE68918473 D1 19941103 [DE68918473]

Patent Number 2 :

DE68918473 T2 19950209 [DE68918473]

Other Title :

(D1) Funktionaler keramischer Formkörper und Verfahren zu seiner Herstellung.

Patent Assignee :

(D1) HITACHI LTD (JP)

Patent Assignee 2 :

(T2) HITACHI LTD (JP)

Inventor(s) :

(D1) YASUTOMI YOSHIYUKI (JP); MIYOSHI TADAHIKO (JP); SOBUE MASAHIKA (JP)

Application Nbr :

DE68918473 19890302 [1989DE-6018473]

Priority Details :

JP4954488 19880304 [1988JP-0049544]

Intl Patent Class :

(D1) C04B-035/65 C04B-035/80 H01L-041/18 H05K-001/03

Publication Stage :

(D1) Granted EP number in bulletin

Publication Stage 2 :

(T2) Trans. Of EP patent



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Übersetzung der
europäischen Patentschrift

87 EP 0 331 160 B1

10 DE 689 18 473 T 2

61 Int. Cl. 6:
C 04 B 35/65
C 04 B 35/80
H 01 L 41/18
H 05 K 1/03

OC

21	Deutsches Aktenzeichen:	689 18 473.5
86	Europäisches Aktenzeichen:	89 103 646.9
86	Europäischer Anmeldetag:	2. 3. 89
87	Erstveröffentlichung durch das EPA:	6. 9. 89
87	Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	28. 9. 94
47	Veröffentlichungstag im Patentblatt:	9. 2. 95

30 Unionspriorität: 32 33 31
04.03.88 JP 49544/88

73 Patentinhaber:
Hitachi, Ltd., Tokio/Tokyo, JP

74 Vertreter:
Beetz, R., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Timpe, W., Dr.-Ing.;
Siegfried, J., Dipl.-Ing.; Schmitt-Fumian, W., Prof.
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Mayr, C.,
Dipl.-Phys.Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 80538 München

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL, SE

72 Erfinder:
Yasutomi, Yoshiyuki, Katsuta-shi, JP; Miyoshi,
Tadahiko, Hitachi-shi, JP; Sobue, Masahisa,
Mito-shi, JP

54 Funktionaler keramischer Formkörper und Verfahren zu seiner Herstellung.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 689 18 473 T 2

DE 689 18 473 T 2

EP 0 331 160

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

5 Die vorliegende Erfindung betrifft funktionelle keramische Formkörper und ein Verfahren zur Herstellung derselben. Insbesondere betrifft die Erfindung funktionelle keramische Formkörper, die durch Sintern von Formkörpern unter einer geringen Veränderung der Abmessungen in der Sinterungsstufe
10 herstellbar sind und jeweils mindestens eine dielektrische Wirkungsweise aufweisen, wobei der spezifische elektrische Widerstand der Körper mit den Arten und Anteilen der verwendeten Bestandteile schwankt, sowie eine ausgezeichnete Oxidationsbeständigkeit und Korrosionsbeständigkeit besitzen.
15 Ferner betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung derartiger funktioneller keramischer Formkörper.

In jüngster Zeit wurden funktionelle keramische Materialien intensiv erforscht und entwickelt, wobei insbesondere keramische Materialien mit Gradientenfunktionen Beachtung
20 fanden. Bis heute wurde jedoch kein zufriedenstellendes funktionelles keramisches Material entwickelt. Es besteht heutzutage ein Bedarf an funktionellen keramischen Materialien, die alle verschiedenen Erfordernisse bezüglich Wirkungsweisen und Formen, seien sie einfach oder kompliziert,
25 um sich für zahlreiche Anwendungen zu eignen, Abmessungen und deren Genauigkeit usw. erfüllen. Insbesondere wird die Entwicklung eines ausgeformten keramischen Materials ohne eine einzelne Wirkungsweise angestrebt.

30 Aus der offengelegten Japanischen Patent Kokai Nr. 62-292666 ist ein Verfahren zur Herstellung funktioneller Keramiken bekannt, das ein Sintern von Rohmaterialgemischen mit einem Sinterhilfsmittel bei Normaldruck umfaßt. Aus der offengelegten Japanischen Patent Kokai Nr. 61-242978 ist ein Ver-
35 fahren zur Herstellung funktioneller Keramiken bekannt, das

ein Einarbeiten eines biologischen Materials (Material mit einer Eignung in lebenden Körpern), beispielsweise Apatit, in Si_3N_4 -Sinterkörper, bei denen es sich um poröse Produkte eines Reaktionssinterns handelt, umfaßt.

5

Auf der anderen Seite sind die folgenden verschiedenen Verfahren bekannt, die sich, obwohl sie keine funktionellen Keramiken herstellen, Reaktionssintertechniken zur Herstellung von Maschinenbauteilen bedienen (nämlich die in den
10 offengelegten Japanischen Patent Kokai Nr. 61-101465, 61-201662, 61-256906, 62-223065 und 62-270481 beschriebenen Verfahren). Keine dieser Patentanmeldungen offenbart jedoch irgendeinen reaktionsgesinterten Gegenstand mit einer elektrischen oder magnetischen Eigenschaft, mit anderen Worten,
15 einer speziellen Wirkungsweise.

Die erste der obengenannten Patentanmeldungen, d.h. JP-A-61-101465, offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Werkstücken auf der Basis von gesintertem Siliciumcarbid durch
20 Vermischen der Komponenten des Gegenstands, Ausformen des Gegenstands in einer mechanischen Preßvorrichtung oder einer Spritzformvorrichtung, Erwärmen des ausgeformten Produkts, bis die hochmolekulare thermoplastische Harzverbindung und die Zusatzstoffe zersetzt sind, und nachfolgendes Erwärmen
25 desselben in H_2 , N_2 oder NH_3 .

Aufgabe dieser JP-Patentanmeldung ist es, ein eine hohe Festigkeit, hohe thermische Stoßfestigkeit, hohe Wärmebeständigkeit und hohe Korrosionsbeständigkeit aufweisendes Material zur Verwendung beispielsweise in einer Antriebsmaschine, Turbine usw. bereitzustellen.
30

Im allgemeinen umfassen funktionelle Materialien, beispielsweise wohlbekannte magnetische Materialien gemäß dem Stand der Technik, repräsentative Magnete der Fe- und Ni-Familien, Fe-Cr-Co-Magnete, Ferritmagnete und gesinterte Seltenerde-
35

metall-Co-Magnete. Diese magnetischen Materialien sind jedoch mit Nachteilen, wie hohen Kosten, Brüchigkeit und folglich Bruchneigung, Schwierigkeiten bei der Herstellung von großen Gegenständen und geringer Oxidations-, Korrosions- oder Wärmebeständigkeit, behaftet. Somit sind diese Materialien lediglich für Verwendungen in speziellen oder rauen Umgebungen geeignet.

Es gibt Verbundmagnete, die zur Überwindung der obigen Nachteile entwickelt wurden. Diese Magnete werden durch Verbinden von magnetischen Teilchen mit Kunststoffen oder synthetischen Kautschuken gebildet. Dadurch wird der Nachteil, hart und brüchig zu sein, beseitigt, die maximale Betriebstemperatur dieser Magneten beträgt jedoch 120°C oder darunter, d.h. sie weisen eine minderwertige Wärmebeständigkeit, Korrosionsbeständigkeit und Oxidationsbeständigkeit auf.

Im Rahmen der ein Sintern funktioneller keramischer Pulver zur Herstellung von Formkörpern umfassenden Verfahren wird die Wärmebeständigkeit, Korrosionsbeständigkeit und Oxidationsbeständigkeit, falls eine erreicht wird, bei komplizierten Formen durch ein herkömmliches Sintern bei Normaldruck oder ein HIP-Sintern nicht gewährleistet, so daß multifunktionelle Formkörper schwierig zu erhalten sind. Noch schwieriger in diesem Fall ist es, Formkörper mit Gradientenfunktionen zu erhalten.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

30

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, funktionelle keramische Formkörper mit einer ausgezeichneten Wärmebeständigkeit, Korrosionsbeständigkeit und Oxidationsbeständigkeit bereitzustellen, die durch Sintern mit einer hohen Maßhaltigkeit und Genauigkeit herstellbar sind und jeweils mindestens eine dielektrische Eigenschaft aufweisen.

35

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung derartiger funktionaler keramischer Formkörper anzugeben.

5

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

10 In Fig. 1 ist ein schematischer Querschnitt eines Beispiels des funktionellen keramischen Formkörpers aus einem erfindungsgemäß hergestellten Sinterkörper dargestellt.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORM

15

Die vorliegende Erfindung umfaßt (i) einen funktionellen keramischen Formkörper aus einem reaktionsgesinterten Körper, der eine hohe Maßgenauigkeit und eine spezielle elektrische Eigenschaft aufweist und aus Teilchen und/oder Fasern mindestens eines funktionellen anorganischen Materials, das aus niedrigdielektrischen Materialien ausgewählt ist, 20 gebildet ist, wobei die Teilchen und/oder Fasern miteinander durch eine aus einem Metallpulver während des Sinterns gebildete Keramik verbunden sind, und (ii) ein Verfahren zur Herstellung derartiger Körper. 25

Dieser Körper besteht aus einem neuen Material, das durch ein Sintern bei Normaldruck oder ein HIP-Sintern in keiner Weise erhalten werden könnte. Die Erfinder der vorliegenden 30 Erfindung haben festgestellt, daß ein funktioneller keramischer Formkörper mit ausgezeichnete Oxidationsbeständigkeit und Korrosionsbeständigkeit durch Einbetten von funktionellen anorganischen Teilchen in einer Matrix aus Metallteilchen und Reaktionssintern dieser Matrix zur Umwandlung derselben in eine Keramik, die die anorganischen Teilchen mit- 35 einander verbindet, so daß ein fester Sinterkörper gebildet

wird, erhalten werden kann, und ferner, daß auch keramische Körper komplizierter Formen mit einer hohen Maßgenauigkeit nach diesem Verfahren hergestellt werden können.

5 Erfindungsgemäß sind funktionelle Teilchen durch eine anorganische Verbindung, die aus Metallteilchen während des Sinterens gebildet ist, miteinander verbunden. Dadurch werden Hohlräume zwischen den Teilchen verkleinert. Folglich kann die Veränderung der Abmessungen in der Sinterstufe verringert werden. Dies kann durch Verbinden von Teilchen und/oder
10 Fasern (kurzen Filamenten) mindestens einer funktionellen anorganischen Verbindung miteinander mit Hilfe eines aus Metallteilchen gebildeten Nitrids erreicht werden.

15 Aus der erfindungsgemäßen Sinterreaktion erhaltene Reaktionsprodukte enthalten Whisker und/oder ähnliche Teilchen, durch die andere Teilchen fest gebunden werden können.

20 Erfindungsgemäß verwendete Metallteilchen bestehen aus wenigstens einem von Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Si und Al.

Erfindungsgemäß können existierende dielektrische Materialien, einschließlich TiO_2 , MgTiO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 und $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ verwendet werden. Bei Verwendung dieser dielektrischen Materialien entstehen niedrigdielektrische oder
25 hochdielektrische Körper mit hohen Durchschlagsspannungen.

Die Verwendung von dielektrischen Materialien mit relativen Dielektrizitätskonstanten von weniger als 500 liefert niedrigerdielektrische Körper. Die Verwendung von dielektrischen Materialien mit einer relativen Dielektrizitätskonstante von mehr als 500 liefert höherdielektrische Körper. Aus einem einzelnen Körper zusammengesetzte Kondensatoren geringer Größe und hoher Kapazität können durch Sintern von übereinander angeordneten hochdielektrischen Schichten erhalten
35 werden. Erfindungsgemäß können durch Verbinden von dielek-

trischen Teilchen mit Hilfe eines Metallnitrids miteinander
Phasen mit unterschiedlichem Widerstand gebildet werden, wo-
durch ohne Schwierigkeiten eine Phasengrenzpolarisation er-
reicht werden kann. Ein Verbinden mit einem elektrisch lei-
5 tenden Nitrid liefert hoch leitfähige dielektrische Körper.

Darüber hinaus können durch kontinuierliches oder stufenwei-
ses Anordnen einiger der obenerwähnten funktionellen Mate-
rialien oder durch Orientieren einiger derselben und an-
10 schließendes Reaktionssintern dieser angeordneten oder
orientierten Materialien einen funktionellen Gradienten auf-
weisende keramische Körper, bei denen sich Funktionen konti-
nuierlich oder stufenweise verändern, oder keramische Körper
mit gerichteten Funktionen hergestellt werden. Erfindungs-
15 gemäß wird die Veränderung der Abmessungen von der Stufe der
Formkörper zur Stufe der Sinterkörper minimiert, da ein
Reaktionssinterverfahren eingesetzt wird.

Erfindungsgemäß beträgt die Porosität der funktionellen
20 keramischen Körper zweckmäßigerweise bis zu 40%. Der Grund
dafür ist, daß Körper mit Porositäten über 40% bezüglich
verschiedener Eigenschaften minderwertig sind. Die Poren in
den Grünlingen bzw. Grünkörpern müssen hauptsächlich offene
Zellen sein, da in den Metallteilchen enthaltenden Grünkör-
25 pern Gasdurchtrittswege vorhanden sein müssen, damit die
angestrebten Körper durch Sintern der Grünkörper in einer
nitrierenden Atmosphäre zur Nitrierung der Metallteilchen
hergestellt werden können. Die nitrierende Atmosphäre umfaßt
ein stickstoffhaltiges Gas (beispielsweise Stickstoffgas)
30 und wahlweise Wasserstoff-, Sauerstoff-, Kohlenmonoxid- oder
Argongas. Während des Sinterns können in Abhängigkeit von
der Spezies der Metalle oder der Spezies der Metall- und der
anorganischen Verbindung Metalle in einer Teilchenform mit-
einander reagieren oder Metallteilchen mit funktionellen an-
35 organischen Teilchen reagieren, ohne daß irgendwelche Prob-

leme auftreten. Beispielsweise kann sich etwas TiAl , TiAl_3 , TiSi oder ZrAl bilden.

Fig. 1 zeigt einen Querschnitt eines Beispiels funktioneller
5 keramischer Körper aus erfindungsgemäß hergestellten reaktionsgesinterten Körpern 1, 2.

Erfindungsgemäß umfassen geeignete Bindemittel zur Verwendung zur Ausformung von Grünkörpern organische Polymere, wie
10 Polyvinylbutyral und Polyethylen, organische Si-Polymere, wie eine Siliciumimidverbindung, Polyethylen/Polysilan-Verbindung und Polysilicon, sowie synthetische Wachse. Ein derartiges Bindemittel wird in geeigneten Mengen, vorzugsweise 8 bis 15 Gew.-Teilen, bezogen auf die gesamten Bestandteile,
15 zugesetzt, um zweckmäßigerweise einen Volumenanteil an gepackten Teilchen im Formkörper (prozentuales von Pulvern besetztes Volumen, bezogen auf das Gesamtkörpervolumen) von mindestens 70% zu liefern.

20 Das Ausformen erfolgt nach einem aus bisher bekannten Verfahren ausgewählten Verfahren, einschließlich Spritzformen, Preßformen, einem Rakelverfahren, Kautschukpreßformen, Extrusionsformen und Metallpulverformen, in Anpassung an die (angestrebte) Form des Produkts und die Anforderungen an die
25 Eigenschaften und die Geometrie des Produkts.

Metalle und verschiedene funktionelle Materialien, einschließlich Fasern, können in Form runder, mit Hilfe einer Mahlvorrichtung o.dgl. pulverisierter Teilchen oder in Form
30 granulierter Pulver verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung funktioneller keramischer Formkörper umfaßt ein Eintragen eines aus einem thermoplastischen Harz bestehenden Bindemittels in ein Ge-
35 misch des oben angegebenen Metallpulvers mit dem oben angegebenen funktionellen anorganischen Pulver, ein Erwärmen und

Verkneten des gesamten Gemisches, ein Heißpressen desselben zum Ausformen eines Teilchenaggregats mit einem Volumenanteil an gepackten Teilchen von mindestens 70%, ein Erwärmen des Körpers zur Entfernung des Bindemittels und ein Sintern des Körpers durch Erwärmen in einer nitrierenden Gasatmosphäre, wodurch anorganische Teilchen durch Nitridteilchen und/oder -whisker, die aus dem Metallpulver gebildet sind, miteinander verbunden werden.

Das obige aus einem thermoplastischen Harz bestehende Bindemittel wird zweckmäßigerweise in einer durch die folgende Formel dargestellten Menge

$$B = [(7S/20.000) + 3] \pm 2,5$$

worin B die Menge (Gew.-Teile) des in 100 Gew.-Teile der Rohmaterialmischpulver eingetragenen Bindemittels bezeichnet und S die spezifische Oberfläche (cm^2/g) des Gesamtrohmateriapulvers angibt, zugegeben, worauf das gesamte Gemisch unter Erwärmen verknetet und ein Teilchenaggregat mit einem Volumenanteil an gepackten Teilchen von mindestens 20% aus dem verkneteten Gemisch durch Heißpreßformen ausgeformt wird. Darüber hinaus weist die aus sowohl dem Pulvergemisch als auch dem aus einem thermoplastischen Harz bestehenden Bindemittel bestehende Zusammensetzung zweckmäßigerweise eine Scheinviskosität von $(3-90) \times 10^4 \text{ N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$ bei 150°C auf.

Das Mischungsverhältnis Metallpulver/gesamtes Gemisch beträgt zweckmäßigerweise mindestens 45 Vol.-%, um die Veränderung der Abmessungen in der Sinterstufe zu minimieren und gesinterte keramische Körper mit ausreichender Festigkeit herzustellen.

Gesinterte Körper mit einer ausreichenden Festigkeit, beispielsweise einer Biegefestigkeit von etwa $300 \text{ MN}/\text{m}^2$ oder mehr, können durch Ausformen der Aggregate der Rohmaterial-

teilchen mit einem Volumenanteil an gepackten Teilchen von 60% oder mehr erhalten werden. Eine Erhöhung des Volumenanteils an gepackten Teilchen ist die wirksamste Maßnahme zur Erhöhung der Festigkeit.

5

Erfindungsgemäß spielt das aus einem thermoplastischen Harz bestehende Bindemittel eine wichtige Rolle, d.h. ein Packungsvolumenanteil von 70% oder mehr des ausgeformten Aggregats aus Rohmaterialteilchen kann durch Zugabe einer gesteuerten Menge dieses Bindemittels erreicht werden.

10

Die Teilchengrößen des Metallpulvers betragen bis zu 10 μm , vorzugsweise bis zu 1 μm . Die Teilchengrößen des anorganischen Pulvers betragen bis zu 100 μm , vorzugsweise bis zu 20 μm . Diese Materialien werden vorzugsweise in Form von durch Vermahlen mit Hilfe einer Mahlvorrichtung o.dgl. hergestellten runden Teilchen verwendet. Es können jedoch auch im Handel erhältliche Pulver geeigneter Teilchengrößen als solche verwendet werden.

20

Das anorganische Pulver kann teilweise durch Whisker ersetzt sein. In diesem Fall werden Whisker zweckmäßigerweise in einer Menge von bis zu 55 Vol.-%, bezogen auf die gesamten Bestandteile, die nach einem Sintern verbleiben, eingemischt. Wenn ihre Menge diese Grenze überschreitet, ist in einigen Fällen ein gleichmäßiges Vermischen der Bestandteile unmöglich. Zuzusetzende Whisker weisen zweckmäßigerweise ein mittleres Aspektverhältnis von bis zu 200 und eine mittlere Länge von bis zu 200 μm auf.

30

Das die oben definierte Menge an Bindemittel (mit einem thermoplastischen Harz) enthaltende Bestandteilgemisch weist eine Scheinviskosität im Bereich von $(3-90) \times 10^4 \text{ N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$, wie später erläutert wird, auf. Die Fließfähigkeit des Bestandteilgemisches während seines Ausformens (vor einem Sintern) ist aus den Werten der Scheinviskosität voraussagbar. Da

35

Formkörper mit einem Packungsvolumenanteil von mindestens 70% durch Steuern der Scheinviskosität innerhalb des oben angegebenen Bereichs erhalten werden können, können für die ungefähre Nettoform geeignete Zusammensetzungen bereitgestellt werden.

Insbesondere in Hinsicht auf die Fließfähigkeitseigenschaft des Bestandteilgemisches ist es zweckmäßig, ein Si-Pulver einer Teilchengröße bis zu 1 μm zu verwenden und ein aus 15-60 Gew.-% Polyethylen, 30-70 Gew.-% Wachs und 5-25 Gew.-% Stearinsäure bestehendes Bindemittel zuzusetzen.

Das ein derartiges Bindemittel enthaltende Bestandteilgemisch wird gründlich verknetet und anschließend ausgeformt. Im Einklang mit der angestrebten Form und den geforderten Eigenschaften des Endprodukts kann ein geeignetes Verfahren aus Spritzgießen, Preßformen, Kautschukpreßformen, Extrusionsformen, in einer Form erfolgendes Pulverausformen usw. ausgewählt werden. Bei jedem derartigen Verfahren wird das verknetete Gemisch über die Erweichungstemperatur des Bindemittelharzes erwärmt und ausgeformt. Als Beispiel erfolgt das Ausformen mit Hilfe einer mechanischen Presse günstiger bei einem Druck von etwa 98,1 MPa (1000 kgf/cm²).

Der Formkörper wird anschließend vor einem Sintern entölt (Entfernen des Bindemittels). Das Entölen kann durch Erwärmen des Formkörpers stufenweise von Raumtemperatur auf etwa 500°C mit einer Geschwindigkeit von etwa 2°/h erfolgen.

Zweckmäßigerweise wird das Sintern durch Erwärmen des entölte[n] Körpers in einer Nitriergasatmosphäre aus Stickstoff und/oder Ammoniak und wenn nötig Wasserstoff, Argon oder Helium bei einer Temperatur unter dem Schmelzpunkt des Metalls, insbesondere zwischen 1100 und 1350°C, durchgeführt. Die optimale Erwärmungsgeschwindigkeit auf die Sintertemperatur beträgt 4°C/h. Auf diese Weise kann ohne

Schwierigkeiten das Sintern erfolgen. Wenn nötig, kann eine heiße Presse verwendet werden.

Die Porosität der Sinterkörper beträgt zweckmäßigerweise bis zu 40%. Bei einer Porosität über 40% ist die Festigkeit ungünstig gering. Niedrigere Porositäten als 40% können durch Einstellen des Volumenanteils der gepackten Teilchen im Formkörper auf mindestens 70% erreicht werden.

Wenn Si als Metallbestandteil verwendet wird, werden während des Sinterns Si_3N_4 -Whisker gebildet. Der Gehalt an diesen Whiskern beträgt zweckmäßigerweise 1 bis 70, insbesondere 10 bis 30 Vol.-%, bezogen auf die Reaktionsproduktphase.

Für die Minimierung einer Veränderung der Abmessungen der Formkörper in der Sinterstufe (etwa 0,15% oder weniger) gemäß der vorliegenden Erfindung kann man sich die folgenden Gründe vorstellen:

An erster Stelle tragen die durch das Sintern in einer Nitrieratmosphäre gebildeten Nitridwhisker in starkem Maße zu einer Veränderung der Abmessungen in der Sinterstufe bei. Der Gehalt an diesen Whiskern wird zweckmäßigerweise auf einem Bereich von 1 bis 30 Vol.-%, bezogen auf das gebildete Nitrid, gesteuert. Dieser Whiskergehalt hängt von der Menge des verwendeten Metalls und weiteren Faktoren ab.

Wenn eine Zusammensetzung von 100 Gew.-Teilen eines Gemisches aus einem Metall und einer anorganischen Verbindung und 9 Gew.-Teilen eines aus einem thermoplastischen Harz bestehenden Bindemittels unter Erwärmen verknetet und durch Heißpreßformen ausgeformt und anschließend der Formkörper von dem Bindemittel befreit und gesintert wird, nehmen die Menge an Whiskern und die Festigkeit des Sinterkörpers mit einer zunehmenden Menge an verwendetem Metall zu. Gleichzeitig nimmt die Veränderung der Abmessungen in der Sinterstufe zu,

diese Erhöhung ist jedoch nicht so groß, daß bei einer praktischen Verwendung ein Problem auftritt. Als Grund läßt sich annehmen, daß die Teilchen im Sinterkörper miteinander durch die während des Sinterns gebildeten Whisker fest verbunden sind.

Die aus feinen brüchigen festen Teilchen bestehenden Rohmaterialpulver selbst lassen sich durch Verpressen als solche nur mit Schwierigkeiten dicht packen. Folglich ist es notwendig, den Fluß dieser Teilchen durch Zugabe des oben erwähnten Bindemittels zu unterstützen und damit die Festigkeit des Formkörpers zu erhöhen. Die Festigkeit des Sinterkörpers schwankt in Abhängigkeit von der Menge des zugesetzten Bindemittels. Wie oben ausgeführt, steht diese Festigkeit in Beziehung mit dem Packungsvolumenanteil (Dichte) des Formkörpers. Mit einer zunehmenden Bindemittelmenge werden die Fließeigenschaften des Gemisches besser und ein Preßformen desselben leichter. Dies führt zu einer Erhöhung des Volumenanteils an gepackten Teilchen im Formkörper. Wenn das Bindemittel in Mengen zugesetzt wird, die größer sind als die Menge, die den ideal dicht gepackten Zustand der Rohmaterialteilchen liefert, bilden diese Teilchen einen Zustand aus, in dem sie isoliert voneinander vorliegen. In diesem Fall zeigt das Gemisch eine hohe Fließfähigkeit, der feste Anteil im Formkörper verringert sich jedoch übermäßig, d.h. das von den festen Teilchen eingenommene Volumen im Formkörper verringert sich in starkem Maße. Dies führt dazu, daß der Sinterkörper eine hohe Porosität und eine niedrige Festigkeit aufweist.

Wie oben ausgeführt, werden die Formkörper einer geeigneten Zusammensetzung in bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung durch Erwärmen in einer Nitrieratmosphäre gesintert. Dadurch wachsen aus Metallteilchen gebildete Whisker dreidimensional, verbinden feste Teilchen miteinander und füllen gleichzeitig Zwischenräume zwischen diesen

Teilchen. Dies führt zu keramischen Körpern mit einer hohen Steifigkeit und Zähigkeit.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele detaillierter veranschaulicht.

Die spezifische Oberfläche S (cm^2/g) des Rohmaterialpulvers kann aus der folgenden Formel berechnet werden:

$$S = 6/p \cdot d$$

worin bedeuten:

p die Dichte (g/cm^3) der Pulverteilchen und
 d den mittleren Durchmesser (cm) der Pulverteilchen.

Beispiel 1

Aus 30 Gew.-% eines Al-Pulvers einer mittleren Teilchengröße von $1 \mu\text{m}$ und 70 Gew.-% eines PbTiO_3 -Pulvers einer mittleren Teilchengröße von $1 \mu\text{m}$ wurden mit organischen Bindemitteln Stücke geformt und anschließend stufenweise von 400 auf 1100°C während einer langen Zeit in einer Nitrieratmosphäre erwärmt. Dies führte zu Sinterkörpern. Die Dielektrizitätskonstante der erhaltenen Körper betrug 250. Der Gehalt an Aluminiumnitridwhiskern in diesen Sinterkörpern betrug etwa 5 Vol.-%.

Beispiel 2

Entsprechend dem Vorgehen in Beispiel 1 wurden aus 30 Gew.-% eines Ti-Pulver einer mittleren Teilchengröße von $1 \mu\text{m}$ und 70 Gew.-% eines Al_2O_3 -Pulvers einer mittleren Teilchengröße von $1 \mu\text{m}$ mit organischen Bindemitteln Stücke ausgeformt und stufenweise von 400 auf 1100°C während einer langen Zeit in einer Nitrieratmosphäre erwärmt. Dadurch wurden Sinterkörper hergestellt. Die Dielektrizitätskonstante der erhaltenen Körper betrug 9. Der Gehalt an Titannitridwhiskern in diesen

Sinterkörpern, war demjenigen in den in Beispiel 1 erhaltenen Körpern ähnlich.

Beispiel 3

5 4 Gew.-Teile eines jeden der folgenden organischen Bindemittel, nämlich eines Polyethylenwachses, eines weiteren synthetischen Wachses und einer Stearinsäure, wurden zu Formzwecken in 100 Gew.-Teile eines aus 40 Gew.-% eines Pulvers aus metallischem Ti einer mittleren Teilchengröße von 1
10 μm und 60 Gew.-% eines BaTiO_3 -Pulvers einer mittleren Teilchengröße von 1 μm bestehenden Gemisches eingetragen. Die erhaltenen Gemische wurden jeweils 5 h lang in einer unter Druck stehenden Knetvorrichtung bei 160°C verknetet. Diese verkneteten Gemische wurden zur Herstellung von Testmaterialien zerstoßen. Aus diesen Testmaterialien wurden unter
15 Verwendung einer mechanischen Presse bei einem Druck von 98,1 MPa (1000 kgf/cm^2) und einer Temperatur von 160°C Scheiben eines Durchmessers von 50 mm und einer Dicke von 20 mm ausgeformt. Es wurde festgestellt, daß diese ausgeformten
20 Scheiben Volumenanteile an gepackten Teilchen von mindestens 60% aufwiesen. Die ausgeformten Scheiben wurden mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 3°C/h in einer Argonatmosphäre zur Entfernung des Bindemittels auf 500°C erwärmt und des weiteren während einer langen Zeit in einer Stickstoffatmosphäre
25 stufenweise von 600°C auf 1300°C zur Herstellung von Sinterkörpern erwärmt. Die Eigenschaften dieser gesinterten Körper sind in Tabelle 3 dargestellt. Daraus ist ersichtlich, daß im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens bei einer geringen Veränderung der Abmessungen der geformten
30 Scheiben in der Sinterstufe Kondensatoren eines niedrigen Widerstands und einer hohen Dielektrizitätskonstante erhalten wurden. Diese ausgeformten Scheiben (Grünkörper) können auch miteinander laminiert und gesintert werden. Durch Kombinieren der oben verwendeten dielektrischen Teilchen mit
35 magnetischen Teilchen wurde ein dielektrischer keramischer Körper mit einer magnetischen Eigenschaft erhalten. In ähn-

licher Weise wurde durch Kombinieren der obigen dielektrischen Teilchen mit katalytischen Teilchen ein dielektrischer Körper mit einer katalytischen Eigenschaft erhalten. Des weiteren wurden dielektrische Körper einer Elektronen-
 5 strahlung und einer Wärmeleitfähigkeit erhalten.

Tabelle 3

10	Veränderung der Abmessungen in der Sinterstufe (%)	Dielektrizitäts-Konstante	Widerstand ($\Omega \cdot m$)
	0,3	1500	7×10^{-7}

15

Gemäß der vorliegenden Erfindung ist es möglich, ohne Schwierigkeiten durch Sintern von Formkörpern mit einer geringen Veränderung der Abmessungen in der Sinterstufe funktionelle keramische Formkörper herzustellen, deren Wider-
 20 stand von einem Isolatorniveau bis zu einem Leiterniveau variabel ist. Ferner können die Körper mit elektrischen und magnetischen Eigenschaften versehen werden. Folglich können die vorliegenden keramischen Körper unter speziellen
 25 Umgebungsbedingungen für die verschiedensten Anwendungen eingesetzt werden, ohne daß eine zusätzlich Bearbeitung, beispielsweise ein Zerschneiden, notwendig ist, da die Veränderung der Abmessungen in der Sinterstufe gering ist, oder mit anderen Worten, da die vorliegenden keramischen Körper mit einer hohen Maßgenauigkeit herstellbar sind. Beispiele
 30 für die verschiedenen Anwendungen der vorliegenden Körper umfassen Kondensatoren.

EP 0 331 160

81-41.951EP-T/My

Patentansprüche

1. Reaktionsgesinterter keramischer Formkörper aus einem Material, das im wesentlichen aus Teilchen eines Nitrids wenigstens eines aus der aus Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Si und Al bestehenden Gruppe gewählten Metalls und dielektrischen Teilchen und/oder Whiskern, die eine relative Dielektrizitätskonstante von weniger als 500 haben und wenigstens ein aus der aus TiO_2 , MgTiO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3 und $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ bestehenden Gruppe gewähltes Glied sind, welche dielektrischen Teilchen und/oder Whisker durch die aus dem oben genannten Metall während des Sinterns gebildeten, oben genannten Nitridteilchen miteinander verbunden sind.
2. Verfahren zur Herstellung der keramischen Formkörper nach Anspruch 1, das
 - (i) Vermischung wenigstens eines Pulvers eines aus der aus Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Si und Al bestehenden Gruppe gewählten Metalls und dielektrischer Teilchen und/oder Whisker, die eine relative Dielektrizitätskonstante von weniger als 500 haben und wenigstens ein aus der aus TiO_2 , MgTiO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3 und $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ bestehenden Gruppe gewähltes Glied sind,
 - (ii) Zusatz eines aus einem thermoplastischen Harz bestehenden Bindemittels zu einer Mischung des oben angegebenen Metallpulvers mit den oben angegebenen dielektrischen Teilchen und/oder Whiskern,
 - (iii) Erhitzen und Kneten der ganzen Mischung,
 - (iv) deren Formung,

(v) Erhitzen des Körpers zur Entfernung des Bindemittels, und

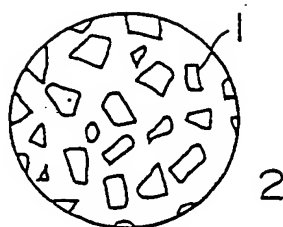
(vi) Sintern des Körpers durch Erhitzen in einer nitrierenden Gasatmosphäre umfaßt, wodurch die dielektrischen Teilchen durch aus dem Metallpulver während des Sinterns gebildete Nitridteilchen miteinander verbunden werden.

3. Kondensator niedrigen Widerstands und hoher Dielektrizitätskonstante, der aus einem reaktionsgesinterten keramischen Formkörper besteht, der im wesentlichen aus Titannitrid und dielektrischen BaTiO_3 -Teilchen zusammengesetzt ist; welche dielektrischen Teilchen durch die während des Sinterns gebildeten Titannitridteilchen miteinander verbunden sind.

EP 0 331 160

1/1

FIG. 1



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**